

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **02-026612**

(43)Date of publication of application : **29.01.1990**

(51)Int.Cl.

B01D 53/04

B01D 39/14

B01D 53/34

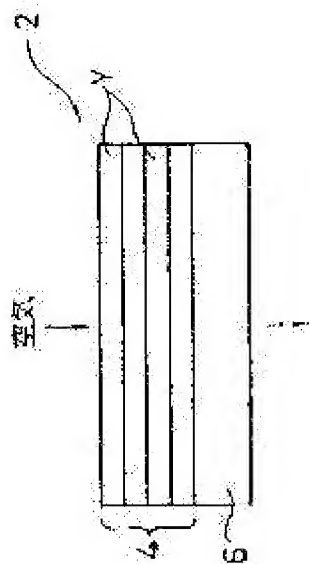
(21)Application number : **63-178423**

(71)Applicant : **SHIN ETSU HANDOTAI CO LTD**

(22)Date of filing : **18.07.1988**

(72)Inventor : **KUDO HIDEO
FUKAYA SAKAE**

(54) METHOD FOR CAPTURING TRACE OF ION IN GAS, METHOD FOR PURIFYING GAS, AND FILTER EQUIPMENT FOR GAS PURIFICATION



(57)Abstract:

PURPOSE: To capture and remove traces of ions in gas efficiently by making the gas pass through an ion adsorption layer made of ion exchangers.

CONSTITUTION: A filter equipment 2 is constituted of an ion adsorption layer 4, which is constructed by laminating two or more cartridges Y of ion exchangers filled with ion exchange resins, and an active carbon layer 6. An anion exchange resin is used for the purpose of capturing anions such as NO_x-, SO_x- and Cl- and a cation exchange resin is used for the purpose of capturing cations such as Na⁺ and K⁺. Traces of ions contained in air are captured and removed by the ion adsorption layer 4, organic substances etc., are removed by the active carbon layer 6 and it is possible, therefore, to obtain an extremely pure air by fitting this filter equipment 2 at an inlet path of air.

⑫ 公開特許公報(A)

平2-26612

⑤Int.Cl.⁵B 01 D 53/04
39/14
53/34

識別記号

Z
B
B

庁内整理番号

8516-4D
6703-4D
8822-4D

⑬公開 平成2年(1990)1月29日

審査請求 未請求 請求項の数 12 (全7頁)

⑭発明の名称 ガス体中の微量イオンの捕捉方法及びガス体浄化方法及びガス体浄化フィルター装置

⑰特 願 昭63-178423

⑱出 願 昭63(1988)7月18日

⑲発 明 者 工 藤 秀 雄 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半
導体株式会社白河工場内

⑲発 明 者 深 谷 栄 福島県西白河郡西郷村大字小田倉字大平150番地 信越半
導体株式会社白河工場内

⑳出 願 人 信越半導体株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目4番2号

㉑代 理 人 弁理士 石原 詔二

明 細 書

1. 発明の名称 ガス体中の微量イオンの捕捉方法及びガス体浄化方法及びガス体浄化フィルター装置

2. 特許請求の範囲

(1)イオン交換体からなるイオン吸着層を設け、該イオン吸着層にガス体を接触及び／又は通過せしめ、該空気中に含まれる微量イオンを捕捉するようにしたことを特徴とするガス体中の微量イオンの捕捉方法。

(2)該イオン交換体が35～100重量%の水分を含有するイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(1)記載のガス体中の微量イオンの捕捉方法。

(3)該イオン交換体が陰イオン交換樹脂及び／又は陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(1)又は(2)記載の方法。

(4)該陰イオン交換樹脂が弱塩基性陰イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(3)記載の方法。

(5)イオン交換体からなるイオン吸着層と、活性炭

層とを設け、該イオン吸着層及び活性炭層に空気を通過せしめ、該ガス体中に含まれるイオン及び有機物等を同時に捕捉除去するようにしたことを特徴とするガス体浄化方法。

(6)該イオン交換体が35～100重量%の水分を含有するイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(5)記載のガス体浄化方法。

(7)該イオン交換体が陰イオン交換樹脂及び／又は陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(5)又は(6)記載の方法。

(8)該陰イオン交換樹脂が弱塩基性陰イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(7)記載の方法。

(9)イオン交換体からなるイオン吸着層と、活性炭層とを設けてなるガス体浄化フィルター装置。

(10)該イオン交換体が35～100重量%の水分を含有するイオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(9)記載のガス体浄化フィルター装置。

(11)該イオン交換体が陰イオン交換樹脂及び／又は陽イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(9)又は(10)記載の方法。

02該陰イオン交換樹脂が弱塩基性陰イオン交換樹脂であることを特徴とする請求項(1)記載の方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、ガス体、特に空気中の微量イオンを有効に捕捉除去できるようにしたガス体中の微量イオンの捕捉方法及びガス体浄化方法及びガス体浄化フィルター装置に関する。

(従来の技術)

半導体集積回路装置の製造のための基板である半導体ウェーハの表面の清浄化は、特に最近のようにデザインルームの縮小、集積度の向上とともに一段とその高度化が強く要求される。半導体ウェーハは、その製造工程でその表面が洗浄された後、清浄な空気或いは特殊な場合には、特に窒素などの不活性高純度雰囲気中に保存されるが、工程間の移動に際してはどうしても室内の空気に接触する機会が多い。また半導体集積回路装置の製造工程では、一般の作業空間と区別して、特別に清浄雰囲気が用意されているが、例えばクリーン

ベンチ等がこの目的のために開発実用化されている。

かかる、クリーンベンチ内の空気は、米国連邦規格クラス100を数段も越える超清浄であったり、無人・無塵化の技術が発達し、かかる技術は、勿論半導体ウェーハの清浄工程でも活用がなされている。

しかし、これまでの作業雰囲気としての空気の清浄化は、専ら微粒子汚染の除去又は超高性能フィルターで、粒子特性によって捕獲されるもので、空気中のイオンには注目されていない。

空気汚染の浮遊粒子状物質(エアロゾル)は、その発生源としては、海塩粒子や土砂の巻き上げなどからできる風塵、森林火災による煙、火山灰のような自然発生のもが多いが、しかし現在地域大気汚染を起こしている浮遊粒子状物質は、燃料や廃棄物の燃焼、生産過程からの漏洩、及び自動車排気中の粒子状物質に由来するものが多い。

ガス状汚染物質としては、化石燃料である石炭や石油中に含まれる硫黄が燃焼によって SO_2 や

SO_3 となって大気中に放出されたり、同じ化石燃料の高温燃焼、例えば発電所、ボイラーその他加熱炉、自動車の排気ガスが発生源となる NO_x などがある。

これら硫酸化合物や、窒素酸化合物は、空気中の水分によりイオン化して SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、又は NO_2^- 、 NO_3^- となる。ガス状汚染物質としてはこの他に CO やアンモニア、アミン類や各種低級有機化合物がある。

その他の空気中の浮遊不純物としては、バクテリア、イオン物質として、 Cl^- 等の陰イオン及び Na^+ 、 K^+ 等の陽イオン等が考えられる。

以上の空気中の不純物は、例えば微量であっても除去されずに、半導体ウェーハの製造工程の、特に最終洗浄工程でその作業雰囲気に含まれている場合、半導体ウェーハの洗浄直後の表面が著しく高清浄のため付着して、これを汚染する。汚染源の種類によっては、その汚染の状態が種々に変化し、これに伴いその後半導体集積回路製造工程の不良原因に変化をもたせる。

従って、かかる不純物は極限迄除去されるべきであり、最近の種々の経験や半導体集積回路製造工程からの要求から考察すると、これまで注目していなかったイオン性の不純物の除去が、特にその微量レベルにおいてすら問題になることがわかった。勿論かかるイオン性の不純物を含む雰囲気は半導体集積回路装置の後工程においても、メタル容器又は樹脂で気密封止する以前においては好ましくない。

一方、空気中の不純物を除くために活性炭系のフィルターが従来から知られている。このフィルターの効果は有機物に対しては顕著であるが、イオンについてはあまり効果的ではない。さらに、空気の浄化処理方法としては、活性炭フィルターの他に、スクラバー方式による方法が一般的であるが、設備が大掛かりとなり又維持管理が大変で小設備には向かない。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は、比較的軽量で設備上の制約がなく、システムの安価にでき、かつガス体中の微量イ

オンを効果的に捕捉除去することを可能とした微量イオンの捕捉方法を提供するとともにガス体の浄化方法及びフィルター装置を提供することを目的とするものである。

(課題を解決するための手段)

上記目的を達成するために、本発明においては、イオン交換体からなるイオン吸着層を設け、該イオン吸着層に空気を通過せしめ、該空気中に含まれる微量イオンを捕捉するようにしたものである。

本発明によって捕捉されるイオンは、空気中の水分に溶解する電解質として存在し、エアロゾルとして、空気中に浮遊搬送される。かかるエアロゾルは、サブミクロンから大きいものは $10\mu\text{m}$ にも達するが、本発明においては、イオン交換樹脂の表面に衝突したり、或いは拡散により到達する。次いで、樹脂表面の吸着水分と相互溶解し、イオンは樹脂表面の活性基によって交換固定される。以後は、イオン交換樹脂は離脱することはない。このようにして本発明によれば、イオン物質

を含む空気をイオン交換体からなるイオン吸着層を通過せしめれば、イオン物質が除去され、空気の清浄が可能となる。

イオン交換体からなるイオン吸着層と、活性炭層とを設け、該イオン吸着層及び活性炭層に空気を通過せしめ、該空気中に含まれるイオン及び有機物等を捕捉除去することによって空気の浄化を行うこともできる。

イオン交換体からなるイオン吸着層と、活性炭層とを設けてカートリッジ状とした空気浄化フィルター装置とすることもできる。

イオン交換樹脂としては、陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂をそれぞれ単独に用いてもよいし、両者を併用してもよいし、また両者を混合して用いることもできる。

また、最近メモリーのキャパシターの酸化膜が薄くなるに従い、その耐圧特性(信頼性)にCu, Ni, Naなどの金属(イオン)が悪影響を及ぼす点が指摘されている。これらの金属又はイオンは、金属単体、酸化物や塩の形を一般にとると

考えられ、その除去の為に、HEPAフィルター(高性能フィルター)で可能と考えられてきた。しかし、HEPAフィルターから吹き出される空気を捕集し、その中に含まれるイオンを調べると、 Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Na^+ , アンモニア及び SO_x , NO_x , Cl^- 等のアニオンが認められる。これらの汚染物の発生原因を全て特定することは難しい。しかし、例えばアニオンについては、外気のレベルとHEPAフィルター吹き出し部のレベルが連動して変化することから、外気の汚れが持ち込まれていると考えられる。また、Na塩については、空気の相対湿度があがると、一旦捕捉されていた塩がHEPAフィルターを抜け出るともいわれており、イオン性の汚れについてHEPAフィルターは、必ずしも充分とはいえない。この抜け出たイオンは、その環境下に放置されているウェーハを経時的に汚染する。汚染は、電気的中性条件をみたまず形で進むと考えられることから、種々のイオンの汚染が進むと考えられる。例えば、 Cl^- イオンについて見ると、H

EP Aフィルターの吹き出し空気下に6時間放置すると約 7×10^{11} 分子/cm²、24時間放置で約 1×10^{12} 分子/cm²の増加が認められた場合がある。これに対応して、アンモニアや Na^+ の増加も認められる。

従って、HEPAフィルターによる微粒子除去機構の他にイオン性汚染物質をクリーンルームシステムから除去する機能を持つシステムを追加する必要がある、本発明の意義はここに存在するものである。

本発明者がイオン交換樹脂による吸着フィルターの知見に基づき本発明に到達したのは次の経緯による。即ち、市販のカートリッジを調査しても、希望する効果がなかったり、或いはあっても二次汚染の可能性や、現有設備面での負荷(重量等)などが懸念された。しかし、アニオンの存在形態を考えると、エアロゾルの可能性が高く、この中に含まれる水分を有効に使えば、装置上の開発の幅が広がると推定された。一方、イオン交換樹脂のように、内部に極性基をもつ合成樹脂は親水

性が高く、樹脂表面のイオン交換能は必ずしも水雰囲気下でなくとも有効に働くと考えられた。以上の観点から、イオン交換樹脂の効果を調べたところ、その有効性が確認されたものである。

(作用)

本発明において使用されるイオン交換体として、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 Cl^- 等の陰イオンを捕捉する目的では陰イオン交換樹脂を使用するし、 Na^+ 、 K^+ 等の陽イオンを捕捉する目的では陽イオン交換樹脂を用いる。

各種イオンの捕捉は、イオンの存在形態がエアロゾルとなっている場合があり、乾燥状態のイオン交換体でも捕捉できるものである。イオン交換体の表面がイオンの捕捉を効率よく行う為に湿った状態又は水膜状態にあれば、後述する実施例において述べるごとく、より好ましいものである。イオン交換体の水分含有率はイオン交換樹脂の重量の35～100重量%程度が好ましい。水分含有率が35重量%未満ではイオン交換樹脂は乾燥状態でありイオンの捕捉率が低下するし、水分含

有率が100重量%を超えると空気の流通が妨げられイオンの捕捉率が低下する。この理由は、イオン交換樹脂は一般に多孔質であり、この表面にはミクロ及びマクロの細孔が無数にあるが、これらの細孔は更に内部で細いトンネルとして網目状に複雑に連絡が行われ、イオンのエアロゾルを含む空気はイオン交換樹脂の粒子相互の大きな間隙を通過する間に、上記の表面へ拡散し、イオン交換を完了する。従って、水分含有量は、イオン交換反応のためのイオン交換樹脂表面の電解質溶液雰囲気としてある程度は必要であるが、多すぎると上記の細孔を完全に密閉することになるので、好ましくない。

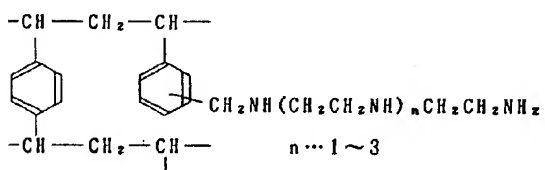
また、イオンを効果的にかつ長期間にわたり捕捉しておくためには、使用するイオン交換体の捕捉能が大きいことが必要であることは勿論である。

使用するイオン交換体から汚染物質が発生することが好ましくないのはいうまでもないが、OH型のアンモニウム塩形のイオン交換樹脂は、室温

で分解してアミンを生成し、処理した空気はこのアミンが混入するため、このアミンを除去するための活性炭層を設けることが必要となる。しかし、この種のイオン交換樹脂でも活性炭層を常に併設するような構成とすれば使用可能である。

一方、下記式(i)で示される非アンモニウム塩形のイオン交換樹脂は、化学的に安定であり、分解によるアミンの発生は少なく後処理が容易であるという利点がある。

式(i)



上記した式(i)のイオン交換樹脂は市販されている(商品名ダイヤイオンWA20、三菱化成工業特製)が、水分含有率は約39～45重量%である。この種の樹脂の水分含有率を高めたり、

水分含有率の変化を少なくする上で、式(i)の構造にエチレンオキサイドを付加させた構造も有効である。

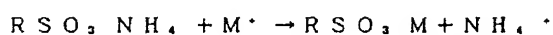
また、イオン交換樹脂を帯電防止剤又は中性洗剤で表面処理を行っておけば、吸湿性が增大して水分の維持に有効である。二次汚染すなわちこれら帯電防止剤又は中性洗剤が再びイオン交換樹脂表面より離脱飛散することを避けるために、イオン交換樹脂と化学結合を行わせるなどの工夫が好ましい。

さらに、イオン交換樹脂は再生して再使用されることは勿論であるが、弱塩基性陰イオン交換樹脂は NH_4OH で再生される。よく純水で洗った後のイオン交換樹脂の乾燥は、イオンを含まない熱空気(又は窒素等)で行う。

以上の説明は、アニオンの捕捉についてのものであるが、本発明によればカチオンの捕捉も行うことができる。すなわち、空気中に含まれるイオンとしての Na^+ (NaCl 等)などのアルカリ金属類や他のイオン類及びアンモニアやアミン類

は陽イオン交換樹脂で効率よく捕捉除去される。陽イオン交換樹脂としては、一般に市販されている強酸性、弱酸性及び一部のキレート形樹脂がある。これらの樹脂についても親水化処理を行うことは、イオンの捕捉効率を上げる上で好ましい。陽イオン交換樹脂と陰イオン交換樹脂とは、別々のカートリッジとし、それらを積み重ねたり、或いは樹脂をブレンドしてカートリッジとし、それを使用してもいずれも捕捉効果が認められる。

本発明による微量イオンの捕捉効果は、アンモニアガスの精製についても有効であり、強酸性樹脂のアンモニウム塩タイプの樹脂とメタルイオンとは、



と交換反応を起こし、またアニオン交換樹脂と共存乃至カートリッジとして積層しておく、アニオンも捕捉され、最終的にアンモニアガスが精製される。従って、本発明によれば、空気の外にアンモニアガス等のガス体も浄化の対象となるものである。

イオン交換樹脂との接触時間は4.5秒であった。

これらのイオン交換樹脂によって処理された空気中の各種のイオンの残存量をイオンクロマトグラフィー法によって分析測定した値を第1表に示した。

第1表の結果から、同一のイオン交換樹脂であってもイオン交換樹脂の含水率が上がるとイオンの捕捉率が增加することが分かった。

(以下余白)

(実施例)

以下に本発明の実施例を挙げて説明する。

実施例1～2及び比較例1

第1表に示すごとき3種の含水率(約5%、45%及び93%)を有する弱塩基性イオン交換樹脂(商品名ダイヤイオンWA-20、三菱化成工業(株)製)を調製した。含水率の数値は、イオン交換樹脂をオープン中で100℃で30分間加熱したときの減量を、加熱処理した後の樹脂重量で割って算出した。第1図に示すごとき多数のセルC(1cm×1cm)を有するSUS又はPVC製の枠体W(65cm×65cm×3cm(高さ))の下面に約130メッシュのステンレス製又は合成樹脂製の網M1を接合して上記した各弱塩基性イオン交換樹脂を充填し、ついで該枠体Wの上面に約130メッシュのステンレス製又は合成樹脂製の網M2を接合してイオン交換体のカートリッジYを作成した。このカートリッジYをブロワーの吸い込み口側に設置し、これに空気を6.6cm/secの流速(平均値)で通過させた。このときの空気と

第1表

	未処理 空気	比較例 1	実施例 1	実施例 2
含水量 (%)	—	5	45	93
Cl ⁻	25	79	0.65	ND
NO ₂ ⁻	0.47	— ^{*1)}	0.08	ND
NO ₃ ⁻	7.3	1.4	0.56	0.28
SO ₃ ²⁻ ^{*2)}	10	6	ND	ND
SO ₄ ²⁻	10	3.8	0.20	ND

第1表において、*1)ピークの分離ができず数値の表示が不可能である。*2)SO₃²⁻については、相対比で示してあり、未処理空気を10と

した。NDは検出下限値以下を意味する。各陰イオンの濃度は $\mu\text{g}/\text{ml}$ 空気以示されている。

分析は、インピンジャーによる空気の採取とイオンクロマトグラフィー分析法によって行い、また未処理の空気は取り入れ口側で同様にサンプリングと分析を行った。

実施例3

陰イオン交換樹脂(商品名ダイヤイオンWA-20、三菱化成工業製)に強酸性陽イオン交換樹脂(Dialon PK220のH形、三菱化成工業製)を容量比で25%ブレンドして作成した厚さ3cmのカートリッジ(線速等の空気の処理条件は実施例1と同一)について、空気中に含まれるアンモニアの捕捉率をイオンクロマトグラフィー分析法で調べた。この結果、吸引側のレベルを100とすると、カートリッジの通過側で5.2のレベルであり、捕捉率はこの条件で約95%であった。

次に、イオン交換樹脂を使ったフィルター装置の具体例を図面に基づいて説明する。

形のイオン交換樹脂を用いても分解生成するアミンは活性炭層6や所望によりカートリッジYに組み込まれる陽イオン交換樹脂に吸着されるので空气中に混入することはなく弊害はない。

第4図は第3図のフィルター装置2の性能をさらに向上させたフィルター装置8を示すものである。10は空気取り入れ通路12に設けられた水供給装置で、該イオン吸着層4の含水量を自在に調節する作用を果たす。該水供給装置10は設置状況、使用方法等を考慮して必要に応じて設置され、図示したようにスチームを噴出するようにしてもよいし、また水を噴霧するようにしてもよく、その他水分を供給するためのいずれの公知の手段を用いることもできる。イオン吸着層4及び活性炭層6は本フィルター装置の主要部を構成するものであり、空気取り入れ通路12を通過してきた空気を取り入れ側誘導ダクト14によって誘導通過せしめられる。16はイオン吸着層4の上方に設置されたプレフィルターである。該活性炭層6を通過した空気は排出側誘導ダクト18によ

イオン交換樹脂を充填するカートリッジYの構造としては、前述した第1図に示した如く、多数のセルCを枠体Wに形成してもよいし、また第2図に示すごとく、セルを形成することなく単なる枠体Wの上下に網M1及び網M2を設置するように構成することもできる。

第3図において、2はカートリッジ状としたフィルター装置で、イオン交換樹脂を充填したイオン交換体のカートリッジYを複数個積層してなるイオン吸着層4と該イオン吸着層4に隣接して設けられた活性炭層6とから構成されている。このフィルター装置2を空気の流入路に単に挿着しておけば、空気中に含まれる微量のイオンがイオン吸着層4によって捕捉除去され、かつ有機物等が活性炭層6によって除去され、極めて清浄な空気を得ることができるものである。

第3図のフィルター装置2のカートリッジYに充填されるイオン交換樹脂としては、特別の限定はない。前記した非アンモニウム塩形のイオン交換樹脂を用いるのが好ましいが、アンモニウム塩

で排出口20に誘導される。22は該排出口20に必要な応じて設けられるHEPAフィルターであり、イオン吸着層4及び活性炭層6によって除去されない成分をさらに除去する作用を行うものである。

イオン交換樹脂(ダイヤイオンWA-20)のイオン交換能は、 $2.5\text{ meq}/\text{ml}$ (即ち、 $0.124\text{ g}/\text{ml}$)であり、 $10\mu\text{g}/\text{ml}$ の濃度の空気100mlに対して $8.06 \times 10^{-3}\text{ ml}$ のイオン交換樹脂があればよい。空気流量100ml/minで1年間もたせるには、捕捉の安全率を2としても、必要なイオン交換樹脂量 f は、

$$f = 100 \times 365 \times 24 \times 60 \times 10 \times 10^{-4} + 0.124 \times 2 = 8.477\text{ l} \approx 8.5\text{ l}$$

従って、イオン交換樹脂は交換容量的には10lあれば、1年間の運転が可能であり、コスト的にもそれほど負担の増大するものではない。

また、再生システムを組み込むことにより、樹脂の再利用が可能となり、省資源、省コストの対応が可能となる。

(発明の効果)

以上のように、本発明によれば、空気中に微量含まれる各種のイオンを効果的、簡便かつ低コストで捕捉除去することができるという効果を奏するものである。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明のイオン交換樹脂を充填するカートリッジの一例を示す分解斜視図、第2図は本発明のイオン交換樹脂を充填するカートリッジの他の例を示す分解斜視図、第3図は本発明のフィルター装置の一実施例を示す説明図及び第4図は本発明のフィルター装置の他の実施例を示す説明図である。

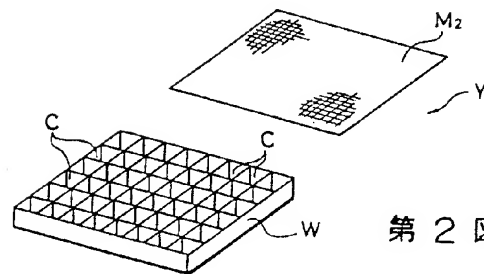
2、8……ガス体浄化フィルター装置、4……イオン吸着層、6……活性炭層、22……HEPAフィルター、Y……カートリッジ。

特許出願人 信越半導体株式会社

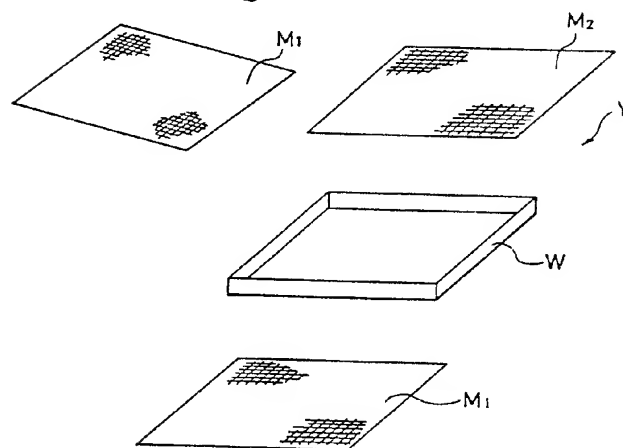
代理人弁理士 石 原 詔



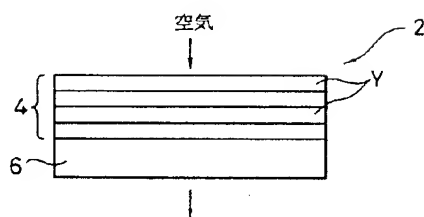
第1図



第2図



第3図



第4図

